

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2680434号

(45)発行日 平成9年(1997)11月19日

(24)登録日 平成9年(1997)8月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	77/42		C 0 8 G	77/42
	73/02			73/02
C 0 8 J	5/18		C 0 8 J	5/18

請求項の数5 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平1-190446	(73)特許権者	999999999 三枝 武夫 京都府京都市北区等持院北町8-22
(22)出願日	平成1年(1989)7月25日	(72)発明者	三枝 武夫 京都府京都市北区等持院北町8-22
(65)公開番号	特開平3-56535	(72)発明者	中條 善樹 京都府京都市左京区高野東開町1-23-25-102
(43)公開日	平成3年(1991)3月12日	(72)発明者	久禮 成雄 京都府京都市左京区田中飛鳥井町132 薄木マンション302
審判番号	平8-1708	(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)
		合議体	
		審判長	近藤 兼敏
		審判官	池田 正人
		審判官	佐藤 邦彦

(54)【発明の名称】 オキサゾリンポリマー／シリカ複合成形体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】加水分解重合性シリル基含有オキサゾリンポリマーと加水分解重合性シランとを共加水分解重合反応させてゲル化せしめ、該ゲル化の前の混合物乃至該ゲル化の後のゲル化物を賦形してして成形体を得ることを特徴とする複合成形体の製造方法。

【請求項2】加水分解重合性シリル基含有オキサゾリンポリマーにおける加水分解重合性シリル基がトリアルコキシシリル基である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】加水分解重合性シランがテトラアルコキシシランである請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】賦形がコーティングである請求項1、2又は3に記載の製造方法。

【請求項5】成形体が繊維状体、球状体、管状体、または膜状体である請求項1、2又は3に記載の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オキサゾリンポリマー／シリカ複合成形体の製造方法に関し、さらに詳しくは、繊維状、膜状の如き各種形態のシリカ成形体を円滑有利に製造することができる特定のゾルーゲル法を用いた新規な方法に関する。

〔従来の技術〕

従来より、多孔質シリカの製造方法としては種々の方法が提案されている。その一つは、シリカ粉体を仮焼し熱分解せしめて粒子または粒子間に気孔を形成させた後、焼結する方法である。この方法では、孔径の揃った多孔質シリカを製造することが困難であり、また繊維状、膜状の如き各種用途に応じた形態に成形することが難しい。他の方法として、アルコキシシランを原料とし

たゾルーゲル法が多孔質シリカの製造方法として提案されている。このゾルーゲル法による場合には、得られる多孔質シリカの細孔径は通常極めて小さく、またこの細孔径を大きくしようとすると、細孔径分布が広くなるという難点が認められる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記従来技術の難点を解消し、細孔径及びその分布のコントロールが容易にできるとともに、各種用途に応じた適宜の形態にすることができる多孔質シリカの製造技術を新規に提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者の研究によれば、ゾルーゲル法の場合には、例えば有機ポリマーを用いて上記の目的が達成されるが、用いる有機ポリマーによっては特に均一分散性不良に基く次のような難点が残ってしまう。例えば、有機ポリマー溶液中でアルコキシシランの加水分解重合反応を行ない、反応溶液系をゲル化せしめた後、生成した多孔質ゲル中の有機ポリマーを除去し、その後焼成するなどの方法により、細孔径及びその分布を容易にコントロールし得るのであるが、ゲル化工程で相分離を伴うため、均一分散性が損なわれるとともに、適宜形態への賦形性にも難点が残る。

上記の如き問題点の認識に基いて更に研究を重ねた結果、次のような興味深い知見を得るに至ったものである。すなわち、ポリオキサゾリン末端へトリエトキシシリル基などを導入することにより、これとアルコキシシランとの共加水分解重合が可能となり、生成ゲルはシリカとポリオキサゾリンとが化学結合によって強固に連結されているので、ゲル化工程での相分離が解消される。また、ポリオキサゾリン自体はシランあるいはシリカと極めて親和性があるので、ゲル化の前でも後でも両者が均一に分散されており、これらいずれの段階においても適宜形態への賦形性が優れている。従って、上記特性のポリオキサゾリンとアルコキシシランを用いたゾルーゲル法によれば、各種用途に応じた適宜形態のポリマー／シリカ複合成形体が均一分散状態を保持して円滑有利に製造され得る。而して、本発明により製造される成形体を高温で熱処理すれば、ゲル体中のポリオキサゾリン部分が消失することによって、各種形態で且つ細孔径及びその分布がコントロールされた多孔質シリカを得ることができる。

かくして本発明は、上記知見に基いて完成されたものであり、加水分解重合性シリル基含有オキサゾリンポリマーと加水分解重合性シランとを共加水分解重合反応させてゲル化せしめ、該ゲル化の前の混合物乃至該ゲル化の後のゲル化物を賦形して成形体を得ることを特徴とする複合成形体の製造方法を新規に提供する。

本発明によれば、シリカの三次元ネットワーク中にオキサゾリンポリマーが化学結合により組み込まれた複合成形体が円滑有利に製造され得る。また、本発明によれ

ば、繊維状、膜状の如き各種用途に応じた形態のポリマー／シリカ複合成形体が自由に製造され得る。しかも、本発明の複合成形体は、特定シランと特定ポリマーとの親和性及び共加水分解重合による化学結合の両者が相俟って、相分離のない非常に均一なものとなり、賦径性が良好なだけでなく、透明性に優れたものである。更に、本発明の複合成形体は、これを高温熱処理することにより、その形態を保持した状態で細孔径及びその分布がコントロールされた多孔質シリカ体に容易に変換することができる。

本発明において、加水分解重合性シリル基含有オキサゾリンポリマーとしては、種々のものが広範囲にわたって例示され得る。まず、加水分解重合性シリル基としては、通常はトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基の如きトリアルコキシシリル基が好適なものとして例示されるが、その他のトリクロロシリル基、ヒドロキシシリル基なども採用され得る。また、該加水分解重合性シリル基は、オキサゾリンポリマーの片末端に導入されていても良く、両末端に導入されていても良い。オキサゾリンポリマーへの加水分解重合性シリル基の導入方法についても特に限定はなく、例えばオキサゾリンの開環重合における生長末端のオキサゾリニウム塩の反応性を利用する方法などが挙げられる。求核剤としてのアミノプロピルトリエトキシシランを上記の生長末端オキサゾリニウム塩に反応させてアンモニウム塩の形とし、これを塩基性イオン交換樹脂で処理することにより、末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンを得ることができる。また、末端に二重結合を有するオキサゾリンポリマーとトリアルコキシシランとのヒドロシリル化反応などによっても、末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンを得ることができる。

次に、オキサゾリンポリマー部分についても、その種類、分子量など種々の変更が可能である。例えば、種類についてはオキサゾリン、メチルオキサゾリン、エチルオキサゾリン、ブチルオキサゾリン、オクチルオキサゾリンなどのポリマーが例示され、分子量についても重合度 1～200 程度のものなどが特に限定されることなく例示され得る。これらの分子量、種類、あるいは上記片末端か両末端か、さらには後述の特定オキサゾリンポリマーの仕込比などによって、目的成形体の吸水性、親水性、溶媒親和性などを変えることができるとともに、本発明成形体からの多孔質シリカの細孔形や細孔分布をコントロールすることもできる。

本発明における加水分解重合性シランについても、特に限定されることなく、広範囲にわたって種々のものが例示され得る。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランの如きテトリアルコキシシランなどが好適なものとして例示され、その他ゾルーゲル法において通常用いられる各種シラン類あるいは部分的に重合させたシラン類なども挙げられる。

本発明において、特定オキサゾリンポリマーと特定シランの反応割合（仕込比）は、目的とする成形体の用途、性能など、あるいはその先の多孔質シリカ用途、性能などに応じて適宜選定され得る。更に、該反応割合は、使用する特定オキサゾリンポリマーの種類、分子量などに応じて、その好適な範囲を適宜変更することが可能である。例えば、特定オキサゾリンポリマー／特定シランの重量比で1/0.01～1/100程度の広い範囲から選定され得るものであり、通常は1/0.1～1/10程度が好ましく採用され得る。

本発明における共加水分解重合反応は、従来のゾルゲル法におけると同様の操作、条件のもとに適宜実施可能であり、特に限定される理由はないが、具体的に説明すれば次の通りである。例えば、特定オキサゾリンポリマーと特定シランをアルコール溶媒に溶かして均一溶液とし、そこへ塩酸などを滴下して攪拌することにより反応を行なう。反応は通常溶媒中で行なうのが望ましく、この場合の溶媒としては、メタノール、エタノールの如きアルコール類、エーテル類などが採用され得る。反応温度は室温でも良く、0～50℃程度の範囲から適宜選定され得る。また、反応時間についても特に限定はなく、例えば24時間程度でも反応させることができ、反応温度などに応じて更に長時間や短時間を適宜採用することもできる。その他、窒素気流下での反応や0.5～1気圧程度の減圧下での反応などが適宜採用可能である。

本発明においては、特定オキサゾリンポリマーが特定シランと相溶性良好であり、また上記加水分解重合反応による生成ゲルはシリカとオキサゾリンポリマーとが化学結合で強固に連結されて一体ネットワークを形成しているため、ゲル化の前でも後でも相分離は生じせず、均一透明状態を保持している。而して、本発明においては、上記ゲル化の前乃至後に維持状、膜状など適宜形態に賦形されるが、得られる成形体は均一透明のものとして得られる。ゲル化反応において溶媒が用いられた場合には、この溶媒を適宜の段階で除去することができる。例えば、賦形後に溶媒の除去が可能であり、あるいはゲル化反応過程で溶媒の除去を行なうこともできる。さらには、ゲル化後に溶媒の除去を行なって、その後に賦形を行なうこともできる。賦形態様がコーティングなどの場合には、ゲル化前に基材へのコーティングを行ない、

基材上でゲル化反応せしめてシリカ／ポリマー複合体被膜を形成するなどが有利である。

また、本発明における賦形形態は、広範囲にわたって採用可能であり、例えば上記コーティングを初めとして繊維状、球状、管状、膜状、板状、棒状などが挙げられる。これらの成形体は、その形態を保持したままでも多孔質シリカ体への変換が可能である。勿論、シリカ／ポリマー複合成形体のままでも、該複合成形体の親水性、親和性、透明性などの各種性能を生かした用途に適用することができる。賦形方法としても、目的とする成形体の

形態に応じて好適な方法が適宜選択され得るものであり、溶液を用いた流延法や塗布法、繊維状や管状などへの押出成形法、膜状や板状などへのプレス成形法、管状や複雑形状などへの遠心成形法、その他各種形状への注型成形法などが採用され得る。

本発明のシリカ／ポリマー複合成形体を多孔質シリカ本へ変換する場合、通常はオキサゾリンポリマーの分解温度以上の高温で熱処理すれば良いが、例えば300～800℃程度の温度で3～24時間程度の加熱処理が採用される。高温熱処理によって、オキサゾリンポリマー部分が消失するとともに、シリカ部分が焼結されて多孔質シリカ体へ変換される。得られる多孔質シリカ体は、その細孔径及び孔径分布が良好にコントロールされている。例えば、細孔径は5～100Å程度の広範囲にわたって自由にコントロールすることができ、また、孔径分布についても揃ったものとすることができる。

而して、上記のようにして得られる多孔質シリカ体は、本発明の複合成形体の形態が保持されているので、その形態を生かした広範囲の用途に適用され得る。例えば、繊維状体はマット状フィルター、織物状フィルター、触媒担体、酵素担体などとして、膜状体や管状体は分離フィルター、散気板、噴気管、散液板・管などとして、球状体は吸着材、触媒担体、充填材などとして、またコーティング体は液体クロマトグラフィー用担体、酵素担体などとして、それぞれ採用され得るものである。

【実施例】

以下、本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されないものであることは勿論である。

<特定オキサゾリンポリマーの合成>

合成例1～4.

メチルトシレート（ CH_3OT_2 ）を開始剤とした2-メチル-2-オキサゾリンの開環重合、その重合反応で生成するリビング的重合生長末端オキサゾリニウム塩と求核剤として3-アミノプロピルトリエトキシシランとの反応（アミノ基がオキサゾリニウム末端と反応してアンモニウム塩の形となる）、及び該アンモニウム塩の塩基性イオン交換樹脂による処理（→末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンの生成）からなる工程にしたがって、下記第1表に示すような各種の加水分解重合性シリル基含有オキサゾリンポリマーを合成した。

また、上記のメチルトシレートの代わりに、ビスオキサゾリンとメチルトシレートの反応で得られる二官能性開始剤（ $\text{T}_2\text{O} \cdot \text{OT}_2$ ）を用いる他は、上記と同様の工程に従って、下記第1表に示すような両末端にトリエトキシシリル基を有するオキサゾリンポリマーを合成した。

第 1 表

No	開始剤	時間(hr)	収率(%)	\overline{M}_n
1	CH_3OTs	5	66	510
2	CH_3OTs	11	100	1040
3	CH_3OTs	10	100	1610
4	$\text{T}_3\text{O} \cdot \text{OTs}$	8.5	84	1960

なお、上記第 1 表において、時間は上記工程における開環重合反応の時間を、収率は同開環重合反応での収率を、それぞれ示している。また、 $\Delta \overline{M}_n \nabla$ は特定オキサゾリンポリマーの分子量を示し、 CH_3CN 中 80°C の試料について $^1\text{H-NMR}$ から計算したものである。

<オキサゾリンポリマー/シリカ複合体の調製>

調製例 1～6.

上記合成例と同様の方法で合成した下記第 2 表に示す特定オキサゾリンポリマーを用いて、テトラエトキシシランとの共加水分解重合反応を行なった。特定オキサゾリンポリマーとテトラエトキシシランを下記第 2 表に示す仕込比でエタノールに溶かし、均一溶液としたところへ塩酸を滴下し、数分間攪拌後に数日間放置することにより反応させた。得られたガラス状の固体を乳鉢で粉碎しクロロホルムによるソックスレー抽出で精製した。得られたポリマー/シリカ複合体について、元素分析から計算したポリオキサゾリンの導入率 (POZO%) 及び 900°C まで加熱した時の熱重量分析 TGA (窒素気流下、 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$) による重量損失 (Wt-Loss%) を下記第 2 表に示した。

下記第 2 表において、POZO-A, POZO-B は合成例 1～3 に準じた方法で合成された片末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンであり、POZO-C は合成例 4 に準じた方法で合成された両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンである。また、D. P. は原料の特定オキサゾリンポリマー (原料 POZO) の重合度を示す。さらに、仕込比は、原料 POZO/テトラエトキシシランの重量比にて示している。

第 2 表

No	原料 POZO (D. P.)	仕込比 (重量)	POZO% (Wt%)	Wt-Loss% (%)
1	POZO-A (9.0)	1/2	50.0	49.0
2		1/10	15.6	29.4
3	POZO-B (14.4)	1/2	47.2	47.5
4		1/10	14.2	27.3
5	POZO-B (16.1)	1/2	53.1	50.3
6		1/10	17.9	28.5

<ポリオキサゾリンの導入の効果>

参考例 1～10.

調製例 1～6 に準じた方法で得られる下記第 3 表に示すオキサゾリンポリマー/シリカ複合体について、ポリオキサゾリン導入の効果を見るために、次に示す方法によって吸水倍率の測定を行なった。

[吸水倍率の測定方法]

試料としてのオキサゾリンポリマー/シリカ複合体の 100mg を水中で 10 時間膨潤させ、次いでガラスフィルターで 20mmHg の減圧下に 5 分間濾過する。このように処理された試料から、複合体に膨潤吸収された水の重量を算出し、その水の重量をもとの乾燥複合体の重量で割って吸水倍率を求める。

得られる結果 (H_2O 含量) 及び上記第 2 表におけると同様の POZO% を下記第 3 表に示す。また、第 3 表には、テトラエトキシシランのみから合成したゲル (シリカ単体) についても、同様の結果を参考例 10 として示してある。

また、下記第 3 表において、POZO-A, POZO-B は合成例 1～3 に準じた方法で合成された片末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンを示しており、POZO-C は合成例 4 に準じた方法で合成された両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンを示している。また、D. P. は原料の特定オキサゾリンポリマー (原料 POZO) の重合度を示すものである。

第 3 表

No	原料 POZO (D. P.)	POZO% (Wt%)	H_2O 含量 (—)
1	POZO-A (9.0)	50.0	2.98
2		30.4	1.94
3		15.6	1.87
4	POZO-B (14.4)	47.2	2.26
5		28.8	1.63
6		14.2	1.63
7	POZO-C (16.1)	53.1	3.46
8		30.2	1.89
9		17.9	1.92
10	シリカ単体	0	1.53

実施例 1.

上記合成例 1 に準じて合成された重合度 9.0 の特定オキサゾリンポリマー 0.394g とテトラエトキシシラン 1.97g を、3ml のエタノールに溶かした均一溶液としたところへ、1 規定の塩酸を 0.2ml 滴下し数分間攪拌した溶液を、フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン) 製基材の表面に流延塗布した。この状態で数日間放置することにより、共加水分解重合反応を進行せしめた。その結果、基材表面にガラス状固体からなる厚み 100 ミクロンの透明塗膜を形成することができた。クロロホルムによ

る抽出操作でエタノール溶媒及び未反応原料を溶出することにより（あるいは50℃で加熱乾燥することにより）該塗膜を精製して、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明な塗膜を得た。

該オキサゾリンポリマー／シリカ複合体塗膜は、フッ素樹脂製基材の表面から剥がすことにより、複合体薄膜とすることもできる。

実施例 2～5.

実施例 1 において、使用する特定オキサゾリンポリマーの種類と量及びテトラエトキシシランの使用量を下記第 4 表に示すように変え、その他は同様の条件、手順により、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明な塗膜及び薄膜を得ることができた。

第 4 表

実施例 No	特定オキサゾリンポリマー			テトラエトキシシランの使用量 (g)
	合成例 No	重合度 (D.P.)	使用量 (g)	
2	1	9.0	0.426	4.26
3	2	14.4	0.365	0.73
4	3	16.1	0.315	0.63
5	3	16.1	0.483	4.83

以上の実施例 1～5 のようにして得られる塗膜及び薄膜は、後述の製造例と同様の方法によって、その形状を保持した状態で容易に多孔質シリカ体へ変換することができる。

実施例 6.

上記の合成例 4 に準じて合成されたところの重合度 16.1 の両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリン 3.92g とテトラエトキシシラン 19.6g を、40ml のエタノールに溶かし均一溶液としたところへ、1 規定の塩酸を 0.9ml 滴下し数分間攪拌した溶液を原料液として用いた。この原料液 40g を、内径が 2cm、長さが 10cm の一端を封じたフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）製パイプ状鑄型内に注入し、温度 27℃ に 2 日間、さらに温度 50℃ に 1 日間保持することにより、共加水分解重合反応を進行せしめた。その結果、長さ 8.5cm、直径 18cm の透明丸棒体を得ることができた。該丸棒体を 50℃ で加熱乾燥することにより、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明な丸棒体を得た。

実施例 7.

上記の合成例 1～3 に準じて合成された重合度が 9.0 の片末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリン 2.86g とテトラエトキシシラン 28.6g を、40ml のエタノールに溶かし均一溶液としたところへ、1 規定の塩酸を 0.8ml 滴下し数分間攪拌した溶液を原料液として用いた。

一端を封じた薄肉のシリコンゴム製チューブ内に水

を張って膨らませた外径 1.5cm の棒状内型及び内径 4cm のフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）製円筒容器外型を用い、該外型内に該内型を同軸状に挿入し、該外型の内壁と該内型の外壁との間の空間に上記の原料液を注入し、温度 27℃ に 2 日間、さらに温度 50℃ に 1 日間保持することにより、共加水分解重合反応を進行せしめた。原料液がゲル化して固化したので、棒状内型内の水を抜き出し、シリコンゴム製チューブを抜き取ることにより、内径 0.7cm、外径 3.6cm の透明パイプ状体を得ることができた。該パイプ状体を 50℃ で加熱乾燥することにより、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明なパイプ状体を得た。

実施例 8.

上記の合成例 4 に準じて合成された重合度が 16.1 の両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリン 3.92g とテトラエトキシシラン 19.6g を、40ml のエタノールに溶かし均一溶液としたところへ、1 規定の塩酸を 0.9ml 滴下し数分間攪拌した溶液を原料液として用いた。該原料液を攪拌下に温度 27℃ で共加水分解重合せしめ、粘度が 70 ポアズになったものを紡糸液とした。

紡糸装置には、孔径 0.12mm の孔を 200 個有するノズル口金（最外周径 120mm の円板に孔配置密度 1.6 個/cm² になるように孔が配列されている）が組み込まれている。上記の紡糸液を 15kg/cm² の圧力で該ノズル口金から押し出し、下方に設置した巻取ドラムによって 120m/分 の速度で巻き取ったところ、吐出不良やフィラメント切れがおこることなく、長時間にわたって連続的にゲル状繊維を得ることができた。該ゲル状繊維はオキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明な繊維状体であり、直径が 10 ミクロン、延伸比が 12 であった。

実施例 9.

上記実施例 8 におけると同様の原料液を用いて共加水分解重合せしめ、粘度が 60 ポアズになったものを紡糸液とした。孔径 0.10mm の孔を 100 個有するノズル口金から該紡糸液を押し出し、巻取ドラムによって 100m/分 の速度で巻き取ることにより、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる直径 20 ミクロンの透明なゲル状繊維が得られた。

実施例 10.

上記の合成例 4 に準じて合成された重合度が 16.1 の両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリン 3.92g とテトラエトキシシラン 19.6g を、40ml のエタノールに溶かし均一溶液としたところへ、1 規定の塩酸を 0.9ml 滴下し、27℃ で 2 日間共加水分解重合せしめた液を原料液とした。

ガラス製の二流体ノズル（内管径 0.5mm、外管径 2.5mm）の内管より上記の原料液の 40ml を 2ml/分 の速度で、また乾燥 N₂ を上記二流体ノズルの外管より 5 リットル/分 の速度で送り込み、別に設けた液体 N₂ リザーバー中に噴霧した。噴霧終了後に上記リザーバーを減圧にし、液

分を昇華せしめた。得られた微小球体を50℃で乾燥することにより、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる平均粒径0.1μmの透明球状粒子を得た。

実施例11.

上記合成例1に準じて合成された重合度9.0の片末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリン2.86gとテトラエトキシシラン28.6gを、40mlのエタノールに溶かし均一溶液としたところへ、1規定の塩酸を0.8mlを滴下し、更に27℃で2日間共加水分解重合せしめた液を原料液とした。

この原料液を、回転装置にその長軸が水平になるように設置された内径5cm、長さ20cmのポリテトラフルオロエチレン製パイプ状鋳型内に注入し、1000r. p. m. で30分間回転させた。更に、その後50℃で1日間保持することにより、共加水分解重合反応を進行せしめた。その結果、外径4.5cm、肉厚0.5mm、長さ18cmのオキサゾリンポリマー／シリカ複合体からなる透明なパイプ状体を得られた。

以上の実施例6～11のようにして得られる各種成形体についても、後述の製造例と同様の方法によって、その形状を保持した状態で容易に多孔質シリカ体へ変換することができる。

<多孔質シリカ体の製造>

製造例1～6.

下記第5表に示す原料POZO（特定オキサゾリンポリマー）を用いて上記調製例1～6に準じて調製されたオキサゾリンポリマー／シリカ複合体を、高温熱処理せしめることにより多孔質シリカ体を製造した。高温熱処理は、上記オキサゾリンポリマー／シリカ複合体を580～600℃で24時間加熱することにより行なった。得られた多孔質シリカ体の表面積及び細孔容積を窒素吸着法によって測定した結果を下記第5表に示す。

第 5 表

No	原料POZO (D.P.)	仕込比 (重量)	表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)
1	POZO-A (9)	1/10	136	0.090
2		1/5	473	0.266
3	POZO-B (14)	1/5	348	0.195
4		1/2	443	0.273
5	POZO-C (16)	1/10	179	0.108
6		1/2	473	0.283

上記第5表において、POZO-A、POZO-Bは合成例1～3に準じた方法で合成された片末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンであり、POZO-Cは合成例4に準じた方法で合成された両末端にトリエトキシシリル基を有するポリオキサゾリンである。また、D.P.は原料の特定オキサゾリンポリマー（原料POZO）の重合度を示す。さらに、仕込比は、オキサゾリンポリマー／シリカ複合体調製時の原料POZO/テトラエトキシシランの重量比にて示している。

[発明の効果]

本発明の製造方法は、均一透明のオキサゾリンポリマー／シリカ複合体成形体を円滑有利に与え得るという効果を達成しているとともに、繊維状、膜状の如き各種用途に応じた形態の成形体を自由に製造できるという効果をも有する。これらの効果に基いて、本発明で製造される種々の形態の複合成形体から、高温熱処理によりその形態を保持したまま多孔質シリカ体が円滑有利に得られるという効果も達成される。